

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kazundo AKAMATA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: LEATHER-LIKE SHEET FOR BALLS

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

APPLICATION NUMBER

MONTH/DAY/YEAR

Japan

2003-075465

March 19, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

☒ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

☐ were filed in prior application Serial No. filed

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number

Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

☐ (B) Application Serial No.(s)

☐ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 1 9 日
Date of Application:

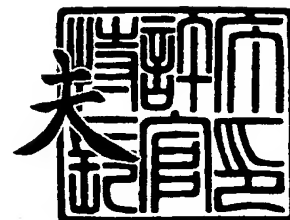
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 7 5 4 6 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 7 5 4 6 5]

出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 6 0 9 6



【書類名】 特許願

【整理番号】 K02172FP00

【提出日】 平成15年 3月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D06N 3/00

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内

 【氏名】 赤股 一人

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市北区梅田1-12-39 株式会社クラレ内

 【氏名】 石原 義夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000001085

 【氏名又は名称】 株式会社クラレ

 【代表者】 和久井 康明

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008198

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ボール用皮革様シート

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繊維絡合体とその表面に積層された凹凸模様を有する多孔質表面層からなり、該多孔質表面層の凸部の表面には、平均直径 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ のマイクロホールが存在し、凹部の表面には実質的にマイクロホールが存在しないことを特徴とするボール用皮革様シート。

【請求項 2】 凹凸模様の凹部と凸部の平均高低差が $100 \sim 500 \mu\text{m}$ である請求項 1 記載のボール用皮革様シート。

【請求項 3】 凸部に存在するマイクロホールはバフ処理により開孔したものである請求項 1 または 2 記載のボール用皮革様シート。

【請求項 4】 少なくともマイクロホールが存在する凸部の表面には柔軟剤が付与されている請求項 1 ～ 3 記載のボール用皮革様シート。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 いずれか 1 項に記載のボール用皮革様シートを用いたボール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、十分な表面磨耗強度を有し、吸汗性を有していることによるノンスリップ性に優れたボール用皮革様シートに関し、特にバスケットボールやアメリカンフットボール、ラグビーボール等に好適なボール用皮革様シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ボール用の素材として、これまで数多くの皮革様シートが天然皮革の代替として提案されてきた。ボール用素材にはノンスリップ性が要求されるものが多いが、ノンスリップ性を有する皮革様シートを得る方法として、例えば、分子中に水酸基を有するポリウレタン樹脂、分子中に水酸基を有する液状ゴム、無機または有機充填剤、及びイソシアネートプレポリマーを配合した被膜用組成物をシート

表面にコートする方法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。また、不織布にゴム弾性を示す樹脂を含浸固化させ、その中間層でスライスする方法が提案されている（例えば、特許文献2参照。）。さらに、ゴム系素材にゼラチンを混入して加熱し発泡成形した後、その成形物の表面スキン層の一部を取り除き、表面のゼラチンを熱水で除去して表面を多孔構造とする方法が提案されている（例えば、特許文献3参照。）。また、多孔質弾性体および浸透剤からなる多孔質基体層とその表面に形成された多孔質表面層からなり、該多孔質表面層の表面には、ミクロホールがありその内部には浸透剤が存在している方法が提案されている（例えば、特許文献4参照。）。また、ポリウレタンを含有する繊維素材の表面にポリウレタンの湿式凝固被覆層が積層され、該被覆層表面に複数の突起と突起間の谷を有し、該突起の側面が開孔している吸汗性を有するボール用素材が提案されている（例えば、特許文献5参照。）。

【0003】

【特許文献1】

特公平7-30285号公報（第2-3頁）

【特許文献2】

実開昭63-197475号公報（第2-3頁）

【特許文献3】

特開昭63-152483号公報（第2-3頁）

【特許文献4】

特開2000-328465号公報（第2-3頁）

【特許文献5】

米国特許第6024661号明細書（第4-5頁）

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の樹脂、充填剤、被膜用組成物をシート表面にコートする方法では、コートされる面は、手に発生する汗をある程度は吸収するものの、その吸収限度を超えるとその性能を発揮できないため、長時間の連続使用には適していない。また汗を吸収した樹脂等は、可塑化され当初の触感と異なるものとな

り、連続使用に向かない。また、上記の不織布にゴム弾性を示す樹脂を含浸固化させてその中間層にてスライスする方法では、非常にタックがあり、柔らかいために表面強度が低く、特にバスケットボール等のハードな使用には耐えない。上記のゼラチンを熱水除去した多孔構造、あるいは浸透剤を含有した多孔構造を有する表面層を使用する方法も同様に、非常にタックがあるためにこれも磨耗強度が不足しており、ボール用素材としての使用には適さない。さらに、側面に開孔した複数の突起を有する多孔質構造を使用する方法は、汚れが付きやすために、長期間使用しているとさらに汚れがつき、効果が極端に落ち、使用に耐えなくなる。

【0005】

本発明の目的は、アメリカンフットボールやバスケットボール、ラグビーボール等の汗や雨水などの水分によるスリップを防止し、かつハンドリング性に優れ、十分な機械的強度を有するボール用皮革様シートを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

前述の目的を達成するために本発明者らは研究を行い、その結果、十分な機械的強度を有し、汗や雨水等の水分を表面より吸収することでノンスリップ性を発揮し、かつハンドリング性に優れ、十分な磨耗強度を有するボール用皮革様シートを提供することにある。すなわち、本発明は、繊維絡合体とその表面に積層された凹凸模様を有する多孔質表面層からなり、該多孔質表面層の凸部の表面には、平均直径 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ のマイクロホールが存在し、凹部の表面には実質的にマイクロホールが存在しないボール用皮革様シートであり、好ましくは該凹凸模様の凹部と凸部の平均高低差が $100 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、また好ましくは凸部に存在するマイクロホールはバフ処理により開孔したものであり、凸部の表面には柔軟剤が付与されていることが好ましいボール用皮革様シートであり、それらのボール用皮革様シートを用いたボールである。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明に使用される繊維絡合体としては、編織物、あるいは不織布等が挙げら

れ、また必要に応じてこれらに高分子弾性体が含有されたものなども挙げられ、皮革様シートとして従来公知のものが何れも使用可能であり、特に限定されるものではないが、特に縫製タイプのボールであればその縫製性や、ボールにしたときのタッチ、風合い、あるいはボールに要求される反発性などの点から、3次元絡合不織布の内部に高分子弾性体がスポンジ状態で含浸されているものが好ましい。

【0008】

繊維絡合体を構成する繊維としては、公知のセルロース系繊維、アクリル系繊維、ポリエステル系繊維、ポリアミド系繊維等が単独または混合使用され、特に限定されるものではないが、より天然皮革に近い柔軟な風合いを実現できる0.3 d t e x以下、特に0.1 d t e x以下の平均繊度を有するような極細繊維が好ましく用いられる。このような極細繊維を得る方法としては、目的とする平均繊度の極細繊維を直接紡糸する方法、及び一旦目的とする繊度より太い極細繊維発生型繊維を紡糸し、次いで目的とする平均繊度の極細繊維に変成する方法が挙げられる。極細繊維発生型繊維を経由する方法としては、相溶性を有していない2種以上の熱可塑性ポリマーを複合紡糸または混合紡糸し、この繊維から該ポリマーの少なくとも一成分を抽出除去又は分解除去、あるいは構成ポリマーの界面でポリマーを分割剥離する方法が一般的である。少なくとも一成分を除去するタイプの極細繊維発生型繊維の代表的な繊維の形態としては、いわゆる海島型繊維と呼ばれるものや、多層積層型繊維などが挙げられ、海島型繊維の場合には海成分ポリマーを、また多層積層型繊維の場合には少なくとも何れかの積層成分ポリマーを抽出除去又は分解除去することにより残った島成分からなる極細繊維束が得られる。また、構成ポリマーの界面で剥離分割するタイプの極細繊維発生型繊維の代表的な繊維の形態としては、いわゆる花卉状積層型繊維や多層積層型繊維などが挙げられ、物理的处理、あるいは化学的处理により積層する異種ポリマー間の界面で相互に剥離させることにより極細繊維束が得られる。

【0009】

このような繊維の島成分ポリマーとしては、熔融紡糸可能で、強度等の繊維物性を十分に発揮するポリマーであって、紡糸条件下で海成分ポリマーより熔融粘

度が大きく、かつ表面張力が大きいポリマーが好ましく、例えばナイロンー6、ナイロンー66、ナイロンー610、ナイロンー612等のポリアミド系ポリマー、およびこれを主体とする共重合体、あるいはポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系ポリマー、およびこれを主体とする共重合体等が好適に用いられる。また海成分ポリマーとしては、島成分ポリマーよりも熔融粘度が低く、島成分との溶解性、分解性を異にし、海成分の溶解、除去に用いられる溶剤または分解剤等への溶解性が大きく、島成分との相溶性の小さいポリマーが好ましい。例えばポリエチレン、変性ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、変性ポリスチレン、変性ポリエステルなどが好適に用いられる。

【0010】

繊度0.3 d t e x 以下の極細繊維を好適に発生させる極細繊維発生型繊維、すなわち海島繊維の好適な海島体積比率は海／島＝30／70～70／30の範囲である。海成分が30%未満では溶剤または分解剤などで溶解または分解除去する成分が少なすぎるため得られる皮革様シートの柔軟性を十分発現させることが困難であり、柔軟剤等の処理剤を過剰に使用するなどの対策が必要となるが、過剰量の処理剤使用は、引裂き強力などの機械的物性の低下、他の処理剤への影響、タッチへの影響、耐久性の悪化などの諸問題を生じるために好ましくない。海成分が70%を越える場合は、溶解または分解除去後の島成分からなる繊維の絶対量が少なすぎるため得られる皮革様シートはボール用素材の基材として十分なレベルの機械的物性を安定的に確保することが困難であり、また溶解または分解除去する成分が多いことは除去不良による品質の斑や、多量に発生した除去成分の処理などの問題を生じるとともに、生産速度やコスト面などの生産性の観点からも不適切であり、工業的に望ましい形態ではない。

【0011】

本発明の繊維絡合体として好ましく使用される3次元絡合不織布を製造する方法は、目的とする重さや緻密さなどを有するものが得られる方法であれば特に限定されず、従来公知の諸方法により製造可能である。使用する繊維としては短繊維を使用するものでも長繊維を使用するものでもよく、ウェット形成方法として

はカード法、抄紙法、スパンボンド法など従来公知の方法であれば何れも使用可能であり、ウェッブの絡合方法としてはニードルパンチ法、スパンレース法など従来公知の諸方法を単独、あるいは組み合わせることが可能である。

【0012】

上記の諸方法の中でも本発明で好ましく使用される方法は、ボール用素材の基材に適した重さ、緻密さが得られる点から、紡糸して得られる繊維を1.5～5倍程度に延伸した後、機械捲縮を付与し、3～7cm長程度にカットして短繊維とした後、これをカードで解繊してウェッバーを通して所望の緻密さのウェッブを形成し、得られたウェッブを所望の重さに積層し、次いで、1つあるいは複数のバーブを有するニードルを使用し300～4000パンチ/cm²程度でニードルパンチングすることにより厚み方向に繊維を絡合させる方法である。

【0013】

次いで、得られた3次元絡合不織布などの繊維絡合体に、必要に応じて高分子弾性体を含むさせる。含むさせる方法としては、高分子弾性体の溶液または分散液を繊維絡合体にディップニップ法、ナイフコート法、バーコート法、ロールコート法、スプレーコート法などの公知の方法を単独、あるいは組み合わせて含浸し、乾式法や湿式法によってスポンジ状に多数の空隙を生じるように高分子弾性体を凝固させる。高分子弾性体としては皮革様シートの製造に一般的に用いられている従来公知の高分子弾性体は何れも使用可能であり、例えばポリウレタン系樹脂、ポリエステル系エラストマー、ゴム系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアクリル酸系樹脂、ポリアミノ酸系樹脂、シリコン系樹脂、およびこれらの変成物、共重合物、あるいは混合物等が好適な例として挙げられる。これらの高分子弾性体は、水分散液あるいは有機溶剤溶液として繊維絡合体に含浸した後、水分散液を使用する場合は主に乾式法、有機溶剤溶液を使用する場合は主に湿式法によりスポンジ状に凝固させる。水分散液を使用する場合は、感熱ゲル化剤を添加しておく、乾式法、あるいはこれにスチーミングや遠赤外加熱などの方法を組み合わせることで厚み方向により均一な凝固が可能であり、また有機溶剤を使用する場合は、凝固性調整剤を併用することで、より均一な空隙を得ることもできるため好ましく採用される。繊維絡合体、とりわけ3次元絡合不織布に含浸した高

分子弾性体をスポンジ状に凝固させることにより、天然皮革に類似した風合いやボール用素材に適した諸物性を有する基材を得ることができる。

【0014】

上記した繊維絡合体に含浸する高分子弾性体の中でも、繊維絡合体との複合状態において得られる風合いのバランスや諸物性のバランスなどの点から、本発明ではポリウレタン系樹脂が好ましく使用される。ポリウレタン系樹脂の代表例としては、例えば、平均分子量500～3000のポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエステルエーテルジオール、ポリラクトンジオール、ポリカーボネートジオールなどから選ばれた少なくとも1種類のポリマージオールと、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの芳香族系、脂環族系、脂肪族系の有機ジイソシアネートなどから選ばれた少なくとも1種の有機ジイソシアネートと、ジオール、ジアミン、ヒドロキシアミン、ヒドラジン、ヒドラジドなどの活性水素原子を少なくとも2個有する低分子化合物から選ばれた少なくとも1種類の鎖伸長剤とを所定のモル比で反応させることにより得られる各種のポリウレタンが挙げられる。ポリウレタンは、必要に応じて、複数種のポリウレタンを混合したものを用いてもよく、また合成ゴム、ポリエステルエラストマー、ポリ塩化ビニルなどの重合体を添加して得た重合体組成物として使用することもできる。

【0015】

繊維として、上記の極細繊維発生型繊維を使用している場合には、高分子弾性体溶液、または分散液を含浸、凝固させた後の複合シートの段階で、あるいは含浸、凝固させる前の繊維シートの段階で、極細繊維化処理することで極細繊維発生型繊維を極細繊維束に変成することにより極細繊維絡合体と高分子弾性体からなる基材が得られる。複合シートの段階で極細繊維化処理をした場合には、特に海島型繊維であれば海成分ポリマーが除去されて極細繊維束と高分子弾性体との間に空隙が生じ、高分子弾性体による極細繊維束の拘束が弱くなるので、皮革様の風合いがより柔らかくなる傾向にあり、この方法は本発明において好ましく採

用する方法である。一方、繊維シートの段階で極細繊維化処理をした場合には、高分子弾性体により極細繊維束が強く拘束されるため、皮革様の風合いがより硬くなる傾向にあるものの、基材中の高分子弾性体比率を少なくすることで硬くなる傾向は抑えることが十分に可能であり、繊維の比率がより高い場合に得られる充実感のあるしっかりした風合いを目的とする場合には好ましい方法でもある。

【0016】

基材の厚さは目的とするボールの種類や必要とされる物性、風合いなどに応じて任意に選択でき、特に限定されるものではないが、好ましくは0.4～3.0 mmである。厚さが0.4 mm未満だと、ボール用素材として必要な物性を確保することが困難であり、一方、厚さが3.0 mmを越えることにおいてボール用素材としてのデメリットは特にないが、得られるボール自体が重くなってしまうのが避けられない点で好ましいとは言えない。

また、基材における繊維と高分子弾性体との質量比は、物性や風合いの調節のために適宜選択すればよいので、本発明の本質的な意味において特に限定されるものではないが、ボール用素材の風合いとして一般的に好まれるような皮革様基材としては、上記した複合シートの段階で極細繊維化する場合は繊維／高分子弾性体の質量比で35／65～65／35の範囲が好ましく採用され、一方、繊維シートの段階で極細繊維化する場合は繊維／高分子弾性体の質量比率で65／35～95／5の範囲が好ましく採用される。

【0017】

得られた繊維絡合体、あるいは繊維絡合体に高分子弾性体が含有された基材の表面に多孔質表面層を形成する方法としては、高分子弾性体の分散液、あるいは溶液を、基材表面とナイフ、バー、ロールなどとの間に設定した一定のクリアランスで規制した量だけ連続的に基材表面に塗布し、乾式法、あるいは湿式法などで凝固、乾燥させる方法が1つの方法として挙げられる。凝固、乾燥の方法としては、分散液であれば発泡剤などの添加剤を使用し乾式法により凝固、乾燥を連続的に実施する方法が一般的であり、溶液であれば高分子弾性体の貧溶剤を含む処理液を塗布し、処理浴内へ浸漬することにより高分子弾性体を多孔質状態で凝固させる方法が一般的で好ましい方法である。基材として繊維絡合体に高分子弾

性体が含有されたものを採用する場合は、基材に含有させる高分子弾性体の凝固と多孔質表面層を形成する高分子弾性体の凝固とが同時に完了するような方法を採用すると、凝固後の乾燥を1回で済ませることができる上、得られた皮革様シートにおいて基材と多孔質表面層との一体感が得られやすいので、本発明において好ましく採用される方法である。また、基材の表面に多孔質表面層を形成する他の方法としては、高分子弾性体の分散液、あるいは溶液を、一旦フィルムや離型紙などの転写剥離シートに所定量塗布して、前記と同様の方法にて高分子弾性体を多孔質状態に凝固、乾燥した後、これを基材上に接着剤を介して接着するか、あるいは高分子弾性体の溶剤を含む処理液を使用して再溶解により接着するなどして一体化させ、その後で剥離転写シートを剥離する方法などが挙げられる。また、高分子弾性体の分散液、あるいは溶液を、同様に一旦転写剥離シートに所定量塗布した後、凝固させる前、あるいは凝固の途中で基材を貼り合わせて凝固と同時に多孔質表面層と基材とを一体化させる方法も採用可能である。

【0018】

多孔質表面層を形成する高分子弾性体としては、弾性、ソフト性、耐磨耗性、多孔質状態などのバランスの点から、繊維絡合体に含有させる高分子弾性体と同様にポリウレタン系樹脂が好適に用いられる。ポリウレタン系樹脂としては、平均分子量500～3000のポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエステルエーテルジオール、ポリラクトンジオール、ポリカーボネートジオールなどから選ばれた少なくとも1種類のポリマージオールと、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの芳香族系、脂環族系、脂肪族系の有機ジイソシアネートなどから選ばれた少なくとも1種の有機ジイソシアネートと、ジオール、ジアミン、ヒドロキシアミン、ヒドラジン、ヒドラジドなどの活性水素原子を少なくとも2個有する低分子化合物から選ばれた少なくとも1種類の鎖伸長剤とを所定のモル比で反応させることにより得られる各種のポリウレタンが挙げられる。ポリウレタンは、必要に応じて複数種のポリウレタンを混合したものをを用いてもよく、また合成ゴム

、ポリエステルエラストマー、ポリ塩化ビニルなどの重合体を添加して得られる、ポリウレタンを主体とした重合体組成物として使用することもできる。主体として用いられるポリウレタンとしては、耐加水分解性、弾性などの点で、ポリテトラメチレングリコールに代表されるポリエーテル系のポリマージオールを主体として使用したものが好ましく用いられる。

【0019】

塗布する高分子弾性体溶液、あるいは分散液には、着色剤、耐光剤、分散剤などの添加剤が、単独あるいは複数種が組み合わされて目的に応じて適宜添加される。また、その他の添加剤として、多孔質の形状を制御するために、乾式発泡させる場合の発泡剤の他にも、湿式凝固させる場合の凝固調節剤などを必要に応じて選択し、単独あるいは数種を組み合わせることも好ましい。

【0020】

高分子弾性体としてポリウレタンを使用した場合、ポリウレタンを主体とする溶液を基材上に塗布した後、ポリウレタンの貧溶剤を含む処理浴中に浸漬することで、ポリウレタンを多孔質状態に凝固させることができるが、ポリウレタンの貧溶剤としては、代表的には水が好ましく用いられるが、処理浴としては貧溶剤である水にジメチルホルムアミド（以下DMFと略すこともある）等のポリウレタンの良溶剤を混合して用いると、その混合比率を適宜設定することにより凝固状態、即ち本発明の多孔質構造の状態やマイクロホール形状などが制御可能で好ましく採用される方法である。処理浴中のDMF／水の混合比率は、多孔質表面層を形成するためのポリウレタン溶液の濃度にもよるが、本発明の多孔質表面層の凸部表面に平均直径5～100 μ mのマイクロホールを存在させるための多孔質表面層を形成することから質量比率で0／100～40／60の割合であることが好ましく、該マイクロホールから基材まで連通孔とするために、5／95～30／70であることがより好ましい。そして、該マイクロホールが基材表面まで連通している連通孔であることが吸汗性、湿潤（WET）時のノンスリップ性を高めることから最も好ましい。

【0021】

本発明の多孔質表面層に施された凹凸模様の凹部と凸部の平均高低差は100

～500 μm であることがノンスリップ性およびハンドリング性の点で好ましい。100 μm 未満の場合には、ノンスリップ性が低下する傾向が有り、500 μm を越えて形成させることは工業的に困難な傾向があり耐磨耗性が低下する傾向がある。

本発明の多孔質表面層に凹凸模様を施す方法としては、ボール模様の凹凸模様を安定的に付与可能な方法であれば、従来公知の方法が何れでも採用可能であり、例えばボールに好適な凹凸模様のエンボスロールを用いて賦形する方法、ボールに好適な凹凸模様の平板エンボスを用いて賦形する方法、ボールに好適な凹凸模様の離型紙を用いて賦形する方法等がある。但し、平板エンボスを使用する方法は連続処理には不向きなので大量生産を前提とした場合には問題があり、離型紙を使用する方法は凹凸模様の凹部と凸部の高低差としては実質的に200～300 μm 程度が限界であり、しかも限界に近い高低差の場合には凹凸模様のシャープさが不足する傾向にある上、これを解決するために離型紙の裏面側から押圧すると大きな押圧が必要となるため風合いがより硬くなる傾向にある。従って、それらの方法の中でも、ボールに好適な凹凸模様のエンボスロールにより賦形する方法がより好ましい方法である。

【0022】

エンボスロールを使用して、多孔質表面層に凹部と凸部の平均高低差が100～500 μm の凹凸模様を付与する方法としてはロールの凹凸模様の深さとロールの温度、圧力、時間の条件によって決まる。ロール温度150～180℃、プレス圧5～50 kg/cm^2 、時間10～120秒間の条件で調整可能であり、エンボス処理による所望の凹凸模様の凹部と凸部の高低差が得られる。また、多孔質表面層の表面の着色処理としては、エンボス処理の前後のいずれかでも可能であるが、エンボス処理での変色性を考慮すればエンボス前に着色処理を行うことが良好である。着色剤としてはエンボス処理に耐えることが可能なポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン樹脂を有する着色剤なら、いずれでも良いが、耐久性、コストからポリエーテルまたは、ポリエステルポリウレタン樹脂が良好である。着色剤としては耐熱性、耐光性、摩擦堅牢度の顔料が最良である。着色剤の付与方法としてはグラビア法、

染色方法、リバースコート、ダイレクトコート等の方法があるが、生産性、コスト等を考慮すればグラビア方法が最適である。

【0023】

該多孔質表面層の凸部に平均直径 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ を次に該表面の凸部にマイクロホールを発現させる方法としては表面の凸部にサンドペーパーを用いてバフ処理を行う。該凸部のマイクロホールをサンドペーパーの粗さによりマイクロホールの大きさをコントロールすることができ、本発明の好適な平均直径 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ のマイクロホールの場合はサンドペーパーの粗さを #180～#600 の番手のサンドペーパーを使用して処理する方法が最良である。本発明のマイクロホールを発現させる方法としてバフ処理が好ましい理由として、効率よくマイクロホールを該平均直径の範囲で凸部に選択的に存在させることが可能な点が挙げられる。例えば、マイクロホールを発現させる方法として一般的な高分子弾性体を溶解する溶液等で多孔質表面層の表面部分を溶解するいわゆる溶剤処理をすることによって発現するマイクロホールは平均直径が $10 \mu\text{m}$ 以下となりやすく、本発明の効果を十分に達成されにくくなる。

【0024】

また、その上に、上記に使用した着色剤を付与することが耐磨耗性を向上させるために好ましい。付与の方法としてはグラビア、スプレー法等公知の方法が用いられるが、グラビア法が選択的にバフ処理後の凸部の表面に付与することが可能となり、耐表面磨耗性が向上する点で好ましい。

得られるマイクロホールの平均直径は $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましいが、優れた吸汗性を得る点で $5 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、吸汗性と良好な防汚性を兼ね備える点で $7 \sim 60 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。ここで言う凸部の表面にマイクロホールが存在する範囲としては、凸部の最頂点から高低差が $50 \mu\text{m}$ 下の表面までの範囲が好ましく、 $40 \mu\text{m}$ 下までがより好ましく、 $30 \mu\text{m}$ 下までがさらに好ましく、例えばバフイングで凸部分のみを研削した状態の頂点部分のみであることが最も好ましい。 $50 \mu\text{m}$ よりも下にマイクロホールが存在した状態でボールとした場合、該ボールの表面に存在するマイクロホールが手と物理的に接触する頻度の低い状態の部分が増加し、汚れ等が物理的に除去されに

くい傾向がある。

【0025】

さらに、柔軟剤を少なくともマイクロホールが存在する凸部の表面に付与することが好ましい。そして、得られたマイクロホール内部の壁面に付与させることがWET時のノンスリップ性が向上する点でより好ましい。

柔軟剤としてはアミノ変性シリコンエマルジョン、エポキシシリコン脂肪酸エステル系化合物等いずれでも使用可能であるが、柔軟性、耐磨耗性からアミノ変性シリコンがより好ましく用いられる。

柔軟剤の表面部分への付与量としては、得られるボールのノンスリップ性がより向上する点で、固型分で $0.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が好ましい。また、該柔軟剤は、基材内部に付与させることも吸水性および柔軟性を付与させる点で好ましく用いられる。

【0026】

本発明のボール用皮革様シートは、表面にあるマイクロホールがあるため、使用中に手から出る汗等の水分をすばやく吸収することで、初期の触感、ノンスリップ性を維持出来る機能を有し、とりわけ、バスケットボール用、アメリカンフットボール用、ラグビー用、として好適である。

【0027】

【実施例】

次に本発明を具体的に実施例で説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部及び%はことわりのない限り質量に関するものである。また、マイクロホールの直径および形状や凹凸模様の高低差等は走査型電子顕微鏡による観察に基づいて測定した。

【0028】

実施例 1

島成分が6-ナイロンであって、海成分が高流動性低密度ポリエチレン（海成分／島成分比率＝50／50）からなる海島型混合紡糸繊維を熔融紡糸した。得られた繊維を延伸、クリンプ、カットして、3.5デニール、カット長さ51mmのステープルを得た。このステープルをカードに通し、クロスラッパー方式に

よりウェブとし積層した。次に針に1箇所のバーブのついたフェルト針を用いて 980 P/cm^2 の針刺し密度でニードルパンチして目付 450 g/m^2 の不織布を得た。この不織布を加熱乾燥、プレスして表面を平滑にした後に16%のポリエーテル系ポリウレタンDMF溶液を含浸し、DMF20%水溶液で凝固し、湯洗、熱トルエンで繊維中のポリエチレンを抽出除去し、6-ナイロンの極細繊維と多孔質状のポリウレタンからなる基材を得た。

【0029】

該基材の表面にポリエーテル系ポリウレタン（「MP-105」大日本インキ化学工業株式会社製）固型分で20%DMF溶液を 400 g/m^2 塗布し、水中で凝固して多孔表面層を形成した。その上に、茶の顔料を含むエーテル系ポリウレタン溶液で着色し、バスケットボール用のエンボスロールを使用して温度 170°C 、プレス圧力 10 kg/cm^2 、プレス処理時間30秒で凹凸模様処理を行った。ついで#320番手のサンドペーパーを用いて回転数1000RPMで5m/分の速度でバフ処理し、凸部の頂点から $10\text{ }\mu\text{m}$ 下まで研削した後、その上に赤色のポリエーテル系ポリウレタン溶液（固型分10%）を150メッシュのグラビアロールを使用して1段（固型分換算で 1 g/m^2 ）塗布した。さらに、柔軟剤（「ニッカシリコンAM-204」ニッカ化学株式会社製）固型分で10%の水溶液を150メッシュロールで1段グラビア処理（ $10\text{ g/m}^2\text{ WET}$ ）を行った。得られたボール用皮革様シートは、凹凸部の色目も鮮明で、凸部の表面に平均孔径 $10\text{ }\mu\text{m}$ のマイクロホールが凸部表面の頂点部分のみに存在し、さらに一部のマイクロホールが基材まで連通した状態であった。また、表面層の凹凸部の差は $400\text{ }\mu\text{m}$ であった。この皮革様シートは、WET時の吸汗性能によるノンスリップ性を発揮できるバスケットボール用に好適であった。

このボール用皮革様シートを用いてバスケットボールを作製し、温度及び湿度の高い条件下でバスケットボールの試合に使用したところ、長期間使用しても、スリップ性に変化はなかった。

【0030】

実施例2

実施例1において、多孔質表面層を形成し、エンボス処理を実施例1の条件で

処理し、その後、上記実施例 1 の着色インクを用いてリバースコーターで凹部を塗布量 50 g/m^2 になるように着色した。さらに、その表面を凸部頂点から $50 \mu\text{m}$ 下までバフ処理し、マイクロホールを発現させた。得られたボール用皮革様シートは、凸部表面の頂上部分のみに平均直径 $50 \mu\text{m}$ のマイクロホールが存在し、さらに一部のマイクロホールは基材まで連通した状態であった。また、表面層の凹凸部の差は $400 \mu\text{m}$ であった。このボール用皮革様シートは、WE T 時の吸汗性能によるノンスリップ性を発揮できるバスケットボール用に好適であった。

このボール用皮革様シートを用いてバスケットボールを作製し、温度及び湿度の高い条件下でバスケットボールの試合に使用したところ、長期間使用しても、スリップ性に変化はなかった。

【0031】

比較例 1

実施例 1 において、バフ処理を行わない以外は同様の条件で処理した。得られた皮革様シートは、表面の凹凸部の差は $500 \mu\text{m}$ であったが、マイクロホールがつぶれていて、WE T 時の吸汗性は不十分でノンスリップ性の原反とはいえないものであった。

【0032】

比較例 2

比較例 1 の前に浸透剤処理リカコール MO-75 (大京化学製) 10% 含浸処理 (ピックアップ率 60%) した以外は同様の処理を行い、ボール用皮革様シートを得た。得られた皮革用シートは多少の WE T 時の吸汗性があるものの満足な物ではなかった。

【0033】

【発明の効果】

本発明は、十分な表面磨耗強度を有し、WE T 時の吸汗性を有していることによるノンスリップ性に優れたボール用皮革様シートおよびそれを用いたボールに関し、特にバスケットボール用やアメリカンフットボール用、ラグビー用等に好適なボール用の皮革様シートおよびそれらを用いたボールに関するものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分な表面磨耗強度を有し、W E T時の吸汗性を有していることによるノンスリップ性に優れたボール用皮革様シートを提供する。

【解決手段】 本発明は繊維絡合体とその表面に積層された凹凸模様を有する多孔質表面層からなり、該多孔質表面層の凸部の表面には、平均直径 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ のマイクロホールが存在し、凹部の表面には実質的にマイクロホールが存在しないことを特徴とするボール用皮革様シート。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 7 5 4 6 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 8 5]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変 更 理 由]

新 規 登 録

住 所

岡 山 県 倉 敷 市 酒 津 1 6 2 1 番 地

氏 名

株 式 会 社 ク ラ レ